

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-63310

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 10/00  
4/02  
4/64

識別記号

庁内整理番号

1 0 6

7823-4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982) 4月16日  
発明の数 4  
審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑭ オレフィンの重合用の成分及び触媒

⑯ 特 願 昭56-126025

⑰ 出 願 昭56(1981) 8月13日

優先権主張 ⑱ 1980年 8月13日 ⑲ イタリア  
(I T) ⑳ 24141 A/80

⑳ 発 明 者 サンドロ・パロディ  
イタリア・国・ヴアラ・オレツジ  
ヨ・ヴィアディネグリ 4

㉑ 発 明 者 ロベルト・ノツチ  
イタリア・国・ヴアラ・コルソ X  
X III マルツォ 170

㉒ 発 明 者 ウムベルト・ジャンニーニ

㉓ 発 明 者 イタリア・国・ミラノ・ヴィアシス  
モンディ 53  
ビエール・カミロ・バルベ  
イタリア・国・フェラーラ・ヴィア  
バグオーネ 3

㉔ 発 明 者 ウムベルト・スカク  
イタリア・国・フェラーラ・ヴィア  
シーバティステイ 31

㉕ 出 願 人 モンテジソン・ソチエタ・ペル  
・アチオニ  
イタリア・国・ミラノ・フォロボナ  
バルテ 31

㉖ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

明 細 書

1 発明の名称

オレフィンの重合用の成分及び触媒

2 特許請求の範囲

1 必須組成としての活性形の  $Mg$  ハロゲン化合物、並びに成  $Mg$  ハロゲン化合物上に担持されている  $Ti$ -ヘラド又は  $Ti$ -ヘラアルコレート及び下記の評の化合物から選択されたエステル:

1.1 エステル系カルボン酸の少なくとも 1 個が第三級もしくは第四級炭素原子と又は炭素数が少なくとも 4 の鎖状もしくは分枝鎖状の鎖と結合している飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステル、

1.2 少なくとも 2 個のカルボキシ基が隣接する二重結合生成性炭素原子と結合している不飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステルであつて、その  $-COOR$  基のヒドロカルビル

基  $R$  の少なくとも 1 個が炭素数が 3~20 の分枝鎖状の飽和もしくは不飽和基である又は炭素数が 6~20 のアリールもしくはアリールアルキル基である不飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステル、

1.3 オルト位置に  $COOR$  基を有する芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステルであつて、その  $COOR$  基のヒドロカルビル基  $R$  の少なくとも 1 個が 3~20 個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステル、

1.4 オルト位置に少なくとも 2 個の水酸基を含有している芳香族ヒドロキシ化合物のモノ及びポリエステル、

1.5 少なくとも 1 個の水酸基がカルボキシ基に対するオルト位置にある芳香族ヒドロキシ酸のエステル、

1.6  $RCOOR'$  基のヒドロカルビル基  $R$ 、 $R'$

の少なくとも1個が炭素数が3~20の飽和もしくは不飽和の分枝鎖状の基であるか、又は炭素数が7~20のアリールアルキル基であるか、或いはRはエステル系カルボニル基に直接もしくはメチレン基を介して結合している炭素数が3~20のアリール基であり、そして、R'基が鎖状ヒドロカルビル基であるときには、R'は3~20の炭素原子を含有している飽和もしくは不飽和カルボン酸のエステル、

17 式CU(OR)<sub>n</sub> (ここで、同一であつても又は異なつていてもよいR基の少なくとも1個は炭素数が3~20のヒドロカルビル基である)の炭酸のエステル、

からなり、アルファ-オレフィンの重合用触媒を形成するためにA1-アルキル化合物及び1個以上のSi-OR、Si-OCOR又はSi-NR<sub>2</sub>結合(Rはヒドロカルビル基である)を含有しているけい素化合物、

はヒドロカルビル基である)を含有しているけい素化合物と組み合わせる使用される固体成分。

2 該Mgハロゲン化合物がMgシハライドである特許請求の範囲第1項記載の固体成分。  
3 該Mgハロゲン化合物がMgシクロリド又はMgシプロミドであり、該TiハライドがTiテトラハライドであり、そしてエステルが上記1, 2, 13, 14及び17群から選択される特許請求の範囲第1項記載の固体成分。

#### 4 下記成分:

a) A1-アルキル化合物、

b) 1個以上のSi-OR, Si-OCOR又はSi-NR<sub>2</sub>結合(ここでRはヒドロカルビル基である)を含有しているけい素化合物、

c) 特許請求の範囲第1項~第3項に記載されている如き固体成分、

の反応生成物からなる、アルファ-オレフィンの

重合用触媒。

5 該A1-アルキル化合物が、A1-トリアルキル或は炭素もしくは炭素原子を介して、又はSU、もしくはSU<sub>2</sub>基を介して互に結合している2個以上のA1原子を含有しているA1-アルキル化合物である特許請求の範囲第4項記載の触媒。

6 成分b)のけい素化合物がフェニルジ-もしくはトリ-アルコキシラン又はアルカルジ-もしくはトリ-アルコキシランである特許請求の範囲第4項もしくは第5項記載の触媒。

7 成分c)が特許請求の範囲第2項記載の固体成分である、特許請求の範囲第6項記載の触媒。

8 重合方法を液相で不活性炭化水素触媒の存在下もしくは不存在下で又は気相で、特許請求の範囲第4項~第7項のいずれかに記載の触媒の存在下で、実施することと特徴とする、アルファ-

オレフィンCH<sub>2</sub>=CHR (ここでRは炭素数が1~4のアルキル基又はアリール基である)及び該オレフィンとエチレンの混合物の重合方法。

9 特許請求の範囲第8項記載の方法で得られたアルファ-オレフィンの重合体。

#### 3 発明の詳細な説明

本発明は、CH<sub>2</sub>=CHRオレフィン(ここでRは炭素数が1~4のアルキル基又はアリール基である)及び該オレフィンとエチレンの混合物の重合用触媒の形成に有用な新規な固体成分、並びに該成分から形成された触媒、更には重合方法にも関するものである。

今までに知られているプロピレン及びそれより高級なオレフィンの重合用の担持されている高活性のそして高度に立体特異性の触媒は、電子供与体化合物(外部電子供与体)で部分的に錯体化されているA1-アルキル化合物を、活性形のMg

-ハライド上に担持されている $Ti$ 化合物及び電子供与体化合物(内部電子供与体)からなる固体成分と反応させることにより得られる。

そのような触媒の例は英特許1559194及びベルギー特許869682中に記されている。

$Si-U-C$ 結合を含有しているケイ素化合物からなる外部電子供与体も記されている(特開昭54-94590号及び特開昭55-36203号)。 $M$ のそして多数の内部電子供与体の中には、メタクリル酸メチル及びビバリン酸エチルの如き化合物も挙げられている。しかしながら、 $Si-U-C$ 結合を含有しているケイ素化合物を外部電子供与体として使用する全ての先行技術の触媒においては、主として安息香酸のエステル及びそれらの誘導体が内部電子供与体として使用される。

活性及び立体特異性という語で表わされている上記の触媒の性能は、安息香酸エチル及び安息香

酸の同様なエステルを外部電子供与体として使用する触媒の性能と変わりない。今回、特別な構造を有するエステルを内部電子供与体として使用することにより、意外なことに、 $Si-U-C$ 結合を含有しているケイ素化合物を外部電子供与体としてなる先行技術の保持触媒の活性及び立体特異性を増大できることが発見された。

本発明の触媒は、下記の成分の反応生成物からなっている：

- a)  $Al$ -アルキル化合物、たとえば、 $Al$ -トリアルキル或は酸素もしくは酸素原子を介して又は $SiU$ 、もしくは $SiO$ 、基を介して互に結合している2個以上の $Al$ 原子を含有している $Al$ -アルキル化合物、
- b) 1個以上の $Si-OR$ 、 $Si-OCOR$ 又は $Si-NR_2$ 結合(ここで $R$ はヒドロカルビル基である)を含有しているケイ素化合物、

#### ( $M$ がハロゲン化合物好きしくは)

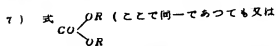
- o) 必須担体としての活性形の $M$ がジハライド、並びに該 $M$ がハロゲン化合物上に担持されている $Ti$ -ハライド又は $Ti$ -ハロアルコレート及び下記の群の化合物から選択された電子供与体化合物：

- 1) エステル系カルボニル基の少なくとも1個が第三級もしくは第四級炭素原子と又は炭素数が少なくとも4の線状もしくは分枝線状の鎖と結合している飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステル、
- 2) 少なくとも2個のカルボキシ基が隣接する二重結合生成性炭素原子と結合している不飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステルであつて、その $-COOR$ 基のヒドロカルビル基 $R$ の少なくとも1個が炭素数が3~20の分枝線状の飽和もしくは不飽和基であるか又は炭素数が6~20のアリールもしくはアリ

ールアルキル基であるような飽和ポリカルボン酸のモノ及びポリエステル、

- 3) オルト位置に $COOH$ 基を有する芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステルであつて、その $COOR$ 基のヒドロカルビル基 $R$ の少なくとも1個が3~20の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステル、
- 4) オルト位置に少なくとも2個の水酸基を含有している芳香族ヒドロキシ化合物のモノ及びポリエステル、
- 5) 少なくとも1個の水酸基がカルボキシ基に対するオルト位置にある芳香族ヒドロキシ酸のエステル、
- 6)  $RCOOR'$ 基のヒドロカルビル基 $R$ 、 $R'$ の少なくとも1個が炭素数が3~20の飽和もしくは不飽和の分枝線状の基であるか、又は炭素数が7~20のアリールアルキル基で

あるか、或いはRはエステル系カルボニル基に直接もしくはメチレン基を介して結合している炭素数が3~20のアリール基であり、そして、R'基が酸状ヒドロカルビル基であるときには、R'は3~20の炭素原子を含むしている飽和もしくは不飽和カルボン酸のエステル。



異なつていてもよいR基の少なくとも1個は炭素数が3~20のヒドロカルビル基である)の炭酸のエステル。

成分c)の製造に適する代表的エステルの例は下記のものである:

#### 1) 群

ジエチルジイソブチルマロネート、ジエチルn-ブチルマロネート、ジエチル-n-ブチルマ

#### 4) 群

2, 3-ジアセトキシナフタレン、1, 2-ジアセトキシベンゼン、1-メチル-2, 3-ジアセトキシベンゼン。

#### 5) 群

ベンゾイル-エチルサリチレート、アセチル-メチルサリチレート。

#### 6) 群

エチレン-グリコール-ビバレート、1, 4-ブタンジオール-ビバレート、ベンジル及びイソブチルビバレート、n-プロピルビバレート、エチルジフェニルアセテート、イソブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、エチルベンゾイルアセテート、イソブチルビバレート、イソブチル-2-メトキシ-2-ブチノエート。

#### 7) 群

マロネート、ジエチルフェニルマロネート、ジエチル-1, 2-シクロヘキサン-ジカルボキシレート、ジオクタセバレート、ジイソブチルアセテート。

#### 2) 群

ジ-2-エチル-ヘキシル-マレエート、ジイソブチルマレエート、ジイソブチル-3, 4-フラン-ジカルボキシレート、ジ-2-エチル-ヘキシルマレエート、2-エチル-ヘキシルマレエート。

#### 3) 群

ジイソブチル-2, 3-ナフタレン-ジカルボキシレート、ジ-n-プロピル、ジ-n-ブチル、ジイソブチル、ジ-n-ヘプチル、ジ-2-エチル-ヘキシル、ジ-n-オクタール、ジ-ネオペンチルマレエート、フタル酸のモノブチル及びモノイソブチルエステル、エチル-イソブチル-マレエート、エチル-n-ブチル-マレエート。

フェニル-エチルカーボネート、ジフェニルカーボネート。

好適な化合物は、マレイン酸、ピバリン酸、メタクリル酸、炭酸及びフタル酸のエステルである。上記の如く、ポリカルボン酸のエステルはエステル基の他にエステル化されていないC=O、OH基を含有することもある。

成分c)の製造においては、エステルを活性形のMgハロゲン化合物または活性Mgジハライドもしくは予備形成された該ジハライドの先駆体と反応させて製造することができる。更に、例えば、アルコールもしくはアルコールとアリールハライドの間のエステル化により、又はポリカルボン酸の無水物もしくは半エステルとアルコールの間のエステル化により、又はエステル交換による如き公知の反応によりエステルをその場で製造することができる。

エステルは油の公知の内部電子供与体と併用することもできる。

成分c)の必須担体形成する活性形のMgハロゲン化合物たとえば活性な無水Mgジハライドは、成分e)のX線粉末スペクトル中で1  $\text{nm}^2/\text{g}$ の表面積を有するジハライドの粉末スペクトル中に現れる最も強い回折線の少なくとも30%の広がり示すMgジハライドであるか、又は最強度ピークが最強度の回折距離に関してシフトしているハロにより置き換わっているようなX線粉末スペクトルを示すMgジハライドであるか及び/又は3  $\text{nm}^2/\text{g}$ より大きい表面積を有するMgジハライドである。

Mgジハライドの表面積の測定は、成分e)を沸騰TICI<sub>4</sub>で2時間処理した後に行なわれる。測定値をMgジハライドの表面積とする。Mgジハライドの非常に活性な形は、1  $\text{nm}^2/\text{g}$ の表面積

水重は一般に1重量%より少ない。

活性Mgジハライド上に担持されているアセトハライド又はアセトハロアルコール及びエステルとは、担体上に化学的もしくは物理的に結合され、成分e)を沸騰している1,2-ジクロロエタンで2時間処理することによっても成分e)から抽出できないような上記の化合物を排除する。

成分a)、b)及びc)は互いにいずれの順序でも反応させられるが、好適には成分a)及びb)を予備混合し、その混合物c)と反応させる。

成分e)を成分a)及び/又はb)と予備混合させることもできる。a)及びb)の予備混合は、普通、室温乃至混合温度の間の温度において行なうことができる。

e)及びb)の予備反応は比較的高い温度においても実施できる。化合物b)を加えて成分e)自身と反応させることもできる。成分b)を、

を有する対応するジハライドのスペクトル中に現れる最も強い回折線が相対的強度において減少しそして広がってピークを形成するようなX線粉末スペクトルを示すものであるか、又は最も強い線が回折距離に関してシフトしたハロにより置き換わっているようなものである。一般に、上記の形の表面積は30~40  $\text{nm}^2/\text{g}$ より大きく、そして特に100~300  $\text{nm}^2/\text{g}$ である。

活性形は、上記の形から、不活性炭化水素溶液中での成分e)の熱処理によっても誘導でき、それはX線粉末スペクトル中でハロの代りに強い回折線を示すものである。

これらの形の最も強い線は、いずれの場合にも、1  $\text{nm}^2/\text{g}$ の表面積を有するMgジハライドの対応する線に関して少なくとも30%の広がりを示している。好適なMgジハライドはMgジクロライド及びMgジプロマイドである。ジハライドの含

成分e)上に担持されているヘロゲン化T<sub>2</sub>化合物に関して少なくとも1のモル比で、そして成分a)として使用されているA<sub>1</sub>-アルキル化合物に関して20より少ない、好適には0.5~0.3の間のモル比で反応させることができる。

成分e)においては、Mgジハライド及びそれ上に担持されているヘロゲン化T<sub>2</sub>化合物の間のモル比は1~500の間にあり、そしてMgジハライド上に担持されている炭化ヘロゲン化T<sub>2</sub>化合物及び電子供与体の間のモル比は0.1~50の間にある。

b)に示されているケイ素化合物には、一般式



(式中、Rは炭素数が1~20のアルキル、

アルケニル、アリール、アリールアルキル、シクロアルキル基であり、

Yは-OR', -OCOR', -NR<sub>2</sub>であり、ここ

で  $R'$  は  $R$  とは同一であるか又は異なつて  
ありそして  $R$  と同じ意味を有し、

$X$  はハロゲンもしくは水素原子又は  $-OCOR^*$ 、  
 $-NR^*$  基であり、ここで  $R^*$  は  $R'$  と等し  
いか又は異なつてあり、そして  $R'$  と同じ  
意味を有し、

$m$ ,  $n$  及び  $p$  はそれぞれ、 $m$  は  $0 \sim 3$ 、 $n$   
は  $1 \sim 4$ 、そして  $p$  は  $0 \sim 1$  の数であり、  
そして  $m+n+p$  は  $4$  に等しい。

の化合物が包含される。

使用できる他のケイ素化合物は、2個以上のケ  
イ素原子が、酸素又は窒素原子を介して、互に結  
合されているような化合物である。

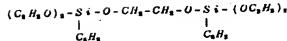
これらの化合物の例は、ヘキサエトキシシロ  
キサン、対称性ジフェニルテトラエトキシシロ  
キサン

テトラアミノシラン、テトラフェノキシシラン又は  
テトラアルコキシシラン、例えばテトラメトキシ  
シランである。

ケイ素化合物を、例えば  $SiCl_4$  の如きハロゲ  
ン化されたケイ素化合物とアルコール又は  $Mg$  も  
しくは  $Al$  のアルコレートとの反応によりその場  
で生成することもできる。

本発明の融媒中では、ケイ素化合物は、種々の  
融媒生成成分との間の反応の固体生成物中に結合さ  
れた形で、そして  $0.05$  より大きい、一般的に  
 $0.1 \sim 5$  のケイ素化合物とハロゲン化  $Ti$  化合物  
のモル比で存在している。

成分 a) を形成している  $Al$ -アルキル化合物  
には、 $Al$ -トリアルキル、例えば  $Al$ -トリエ  
チル、 $Al$ -トリイソブチル、 $Al$ -トリイソブ  
ロピル及びヘテロ原子を介して互に結合してい  
る2個以上の  $Al$  原子を含有している化合物、例

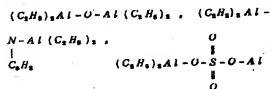


である。

好適なケイ素化合物は、フェニルトリアルコ  
キシシラン、ジフェニルジアルコキシシランの如き  
フェニルアルコキシシラン、例えばフェニルトリ  
エトキシ又はトリメトキシシラン、ジフェニルジ  
メトキシ及びジエトキシシラン、モノクロロフェ  
ニルジエトキシシラン；アルキルジ-もしくはトリ  
-アルコキシシランの如きアルキルアルコキシ  
シラン、例えばエチルトリエトキシシラン、エチ  
ルトリイソプロポキシシランである。

他の適当な化合物の例は、クロロトリエトキシ  
シラン、アセトキシトリエトキシシラン、ビニル  
トリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、  
トリフェニルモノエトキシシラン、フェニルトリ  
シクロエトキシシラン、フェニルジエトキシシ

えは



$(C_2H_5)_3$ 。

が包含される。上記の如く、 $Al$  原子が例えば  
 $SiO_2$ 、又は  $SiO$  の如き基を介して結合されてい  
るような  $Al$ -アルキル化合物も適している。こ  
れら  $Al$ -アルキル化合物は複数種併用すること  
ができる。例えば、上記例示の如き  $Al$ -アルキ  
ル化合物と  $AlEt_2Cl$  の如き  $Al$ -アルキルハラ  
イドとの併用で使用することもできる。

成分 c) は公知の方法に従つて製造できる。こ  
れらの方法のうちの一方法は、 $Mg$  ハライド及び  
本発明の電子供与体化合物を、融媒生成物の  $X$  線  
スペクトル中に  $Mg$  ハライドのスペクトルに關

して前記されている変化現象が現われるまで一層に粉砕し、そしてその後粉砕された生成物をTi-化合物と反応させることとなつてゐる。この種の製造は英国特許1559194中に記されている。

同様な製造は米国特許4107413、4107414及び4107415中に記されている。

他の方法は、Mgハライドとアルコールの付加物を、活性水素原子を含有していない電子供与体化合物の存在下で、Ti化合物と反応させることとなつてゐる。この方法はベルギー特許868682中に記されている。

公せられたドイツ出願3022738中に記されている他の方法によると、Mgジハライドとアルコールの間の付加物を、液体状で、ハロゲン化Ti化合物及び電子供与体化合物と反応させる。

他の方法はドイツ特許出願公開2924029、

組物を例えばドイツ特許出願公開3022738又はベルギー特許868682中に記されている方法に従つて、溶解されている電子供与体化合物を含有している濃縮のTiCl<sub>4</sub>で処理する。

上記の全ての方法では、最終生成物は、上記の結晶形で存在しているMgジハライドを含有している。

活性形のMgジハライドを生成するため、又はジハライドが活性形で存在しているようなTi含有Mgジハライド担持成分を生成するための他の公知の方法の例としては下記の如き反応があげられる：

—グリニヤール試薬又はMgR<sub>2</sub>化合物（Rはヒドロカルビル基である）又は或MgR<sub>2</sub>化合物とAl-トリアルキルとの錯体、及びハロゲン化剤、例えばAlX<sub>3</sub>もしくはAlR<sub>3</sub>M<sub>2</sub>Xn化合物（Xはハロゲンであり、Rはヒドロカルビルであり、

米国特許4220554並びにイタリア特許出願27261/79中に記されている。

他の方法は、Mgジハライド、ハロゲン化Ti化合物及び電子供与体化合物をMgジハライドの活性化まで一層に粉砕し、そして粉砕された生成物をハロゲン化炭化水素、例えば1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、塩化メチレン、ヘキサクロロエタン、中に懸濁処理することとなつてゐる。

処理は40℃乃至ハロゲン化炭化水素の沸点の温度において、一般に1〜4時間の範囲の時間に行わたつて行うことができる。

他の方法によると、低いOH基含有量（好適には1重量%以下）を有するSiO<sub>2</sub>又はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような多孔性担体に、液状のMgジハライド、たとえばMgジハライドの電子供与体（例えば、アルコール、エタンなど）溶液を浸透させ、次にこの

$m+n=3$ である）、SiCl<sub>4</sub>又はHSiCl<sub>3</sub>の反応。

—グリニヤール試薬とシラノールもしくはポリシロキサン、H<sub>2</sub>O又はアルコールとの反応及びその後のハロゲン化剤又はTiCl<sub>4</sub>との反応、

—Mgとアルコール及びハロゲン化水素酸との反応又はMgとヒドロカルビルハライド及びアルコールとの反応、

—MgOとCl<sub>2</sub>又はAlCl<sub>3</sub>との反応、

—MgX<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>O（X=ハロゲン）とハロゲン化剤又はTiCl<sub>4</sub>との反応、

—Mgモノもしくはジアルコレート又はMgカルボキシレートとハロゲン化剤との反応。

Ti-ハライド又はTi-ハロゲンアルコールには特に、Ti-テトラハライド、Ti-トリハライド及びTi-トリハロゲンアルコールが包含される。好適な化合物は、TiCl<sub>4</sub>、TiBr<sub>4</sub>、

2, 6-ジメチルフェノキントリクロロタンである。

T-トリハライドは公知の方法により、例えば  $TiCl_4$  を  $Al$  もしくは有機金属  $Al$  化合物を用いて又は水素を用いて還元することにより、得られる。

T-トリハライドの場合、触媒性能を改良する目的のためには、タンの酸化（部分的であってもよい）を、成分 c) の製造中又は後に行なうことが簡便である。この目的用には、ハロゲン、ヨウ素ハライドを使用できる。

好適な触媒は、成分 c) が  $MgCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、及びマレイン酸、ピバリン酸及びフタル酸のエステルから得られ、そして成分 b) がフェニルもしくはエチルトリエトキシシラン又はジフェニルジエトキシシランもしくはジフェニルジエトキシシランであるものであり、成分 a) は  $Al$ -トリ

ルアル、例えば  $Al$ -トリエチル又は  $Al$ -トリイソブチル、である。

成分 c) は英国特許 1559194、ベルギー特許 869682、ドイツ特許出願公開 2924029、米国特許 4229554、イタリア特許出願 27261/T9 又はドイツ特許出願公開 3022738 中に記されている方法に従って製造できる。

成分 c) の好適な製造方法は、 $MgCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、及びエステルを一緒に粉砕して粉砕された生成物をハロゲン化された炭化水素、例えば 1, 2-ジクロロエタン、で処理することも包含している。

本発明に従う触媒は、アルファ-オレフィンを公知の方法により重合するため、すなわち重合を液相で不活性炭化水素溶液の存在下もしくは不存在下で、又は気相で、又は例えば液相重合設備

と気相設備を組み合わせることににより実施する際に使用できる。一般に、温度は  $40^\circ \sim 160^\circ C$  の間、好適には  $60^\circ \sim 90^\circ C$  の間、であり、大気圧以上の圧力において行なうことができる。

分子量調節剤として、水素又は他の公知の型の調節剤が使用できる。

これらの触媒はプロピレン、ブテン-1、スチレン、4-メチルペンタンの重合において特に良好に使用できる。該触媒はまた、公知の方法に従って、プロピレン及びエチレンを重合させて低減における比較的良好的耐衝撃性を有する改質ポリプロピレン（いわゆるプロピレン及びエチレンのブロック共重合体）を製造するため、又はプロピレンと少割合のエチレンの結晶性ランダム共重合体を得るためにも使用できる。

下記の実施例は単に説明目的のために示されているものであり、本発明の範囲を限定しようとするものではない。

るものではない。

#### 実施例 1-10

##### 固体触媒成分の調製

ヨーロッパ特許出願公開第 292322 号の実施例 1 に従って、以下のようにして固体触媒成分を調製した。

##### a) 粉砕

848g の無水  $MgCl_2$ （1% より少ない水含有量）、表 1 に記載されたエステル及び 139g のビニルトリエトキシシラン (VTS)（エステル/VTS のモル比 = 1.75 及び  $MgCl_2$  / (エステル + VTS) のモル比 = 4.5 に相当する）を 1000cc の全容量を有しそして 3485kg の直径が 1.5mm のインツクス鋼 (inox steel) 球を含有しているスーパーテクニク (SIEBT ECHNIK) 製のビブラム (VIBRATOR) 型の振動器の中で共粉砕した。



粉砕は14の全容室当り120秒に等しい充満効率を適用させて、約70℃のミル内部温度においてそして60時間の粉砕時間にわたって行なわれた。

粉砕された生成物のミルへの充満、引き続いての粉砕及び粉砕された生成物のミルからの除去は、乾燥窒素雰囲気下で行なわれる。

#### b) TiCl<sub>4</sub>を用いる処理

25gの共粉砕された生成物を依然として窒素雰囲気下で500℃の反応器中に移し、その中でそれらを210℃のTiCl<sub>4</sub>と接触させた。

TiCl<sub>4</sub>を用いる処理は、100rpmで攪拌しながら80℃で2時間にわたって行なわれ、その後過剰のTiCl<sub>4</sub>、及びその中に溶解された生成物を80℃でサイホンにより除去した。

この操作の次に65℃のエタノールを1回の洗浄毎に200ccを用いて5回洗浄した。

中、単量体を過剰的に供給することにより圧力値一定に保った。4時間後に、重合体スラリーを急速に冷却し、そしてガス抜きすることにより重合を停止させた。重合体を迅速により溶媒から分離し、そして熱い塩酸液中で70℃において乾燥した。次に酢酸中に溶解されているある量の重合体を単離し、重量測定し、そしてアインシュタット指数(1.1)の計算のために沸騰しているn-ヘプタン中に可溶性である重合体の重量と合計した。極微成分の使用量並びに該成分中のTi含有量、トリエチルアルミニウムに関するフェニルトリエチンシランのモル比、加えられた触媒成分に関する重合体の収率、アインシュタット指数(1.1)、固体触媒成分の表面積及びテトラリン中で135℃において測定された固有粘度を表1に示す。

実施例 11

このようにして製造された触媒成分は、1g/

gの表面積を有するMgCl<sub>2</sub>のスペクトル中に現われる最も強い回折線が相対的強度において減少しそして広がってハロを生成するような触媒末スペクトルを示した。

#### プロピレンの重合:

60℃に維持され、窒素雰囲気による圧力下に保たれている磁気攪拌器及び熱電対を備えている34の全容積を有するステンレス鋼オートクレーブ中に、5ミリモルのトリエチルアルミニウム、フェニルトリエチンシラン(PES)及び上記で調製した固体触媒成分を含有しているガス抜きされた無水n-ヘプタン中の懸濁液1000mlを加え、その間にプロピレンも供給した。オートクレーブを閉じ、その後、水深を42気圧までの圧力で加え、温度を70℃にあげ、そして同時にプロピレンを7気圧の全圧となるまで加えた。重合

#### 固体触媒成分の調製

エチルベンゾエートの代りに表1に記載した割合でジソプサルフラートを用いる場合はドイツ特許出願公開2643143(特開昭52-151691号)の実施例7に従って、固体触媒成分を調製した。

即ち、

#### A) 粉 砕

無水MgCl<sub>2</sub>。(1直徑50以下の水を含有する)9&5g、ジソプサルフラートおよび時としてポリジメチルシロキサン(粘度50.0センチストークス1&5gをそれぞれ1gおよび1gの全容積を有し、それぞれ5mm直徑のステンレススチール製球の3gおよび1gを含有するN.V.T.E.-M.A'S. Groenhouge (オランダ)によつて製作された型VIBRATOMの2個の振動ミルで同時粉砕する。

粉体は全容積（真容）の135%に等しい  
元液体酸を使用して約40℃のミル内部における  
温度で100時間行なつた。

ミルへ粉砕せられるべき生成物を投入すること、  
つぎに粉砕することおよびミルから粉砕製品を排  
出することは連続が槽域内で行う。

#### 6) $TiCl_4$ による処理

共粉砕した原料の一部（15～50g）を常に  
過剰な酸素中で500℃の反応器に移し、そこで  
過剰の $TiCl_4$ を減圧させる。 $TiCl_4$ による  
処理は80～135℃の温度で2時間行い、つ  
いで過剰の $TiCl_4$ と $TiCl_3$ 、 $Cl_2$ 活性の生成  
物を135℃で急速によつて除去した。沸騰ヘキ  
サンを以てする2回またはそれ以上の洗浄を行う。

得られた固体生成物は過剰な酸素中で乾燥し、  
その一部を分析して $Ti$ と $Cl$ の含有量を測定し  
た。

た触媒成分は、最も強い回折線が鋭い線状で現わ  
れるが、その半分のピーク幅が $1\text{ m}^2/\text{g}$ の表面  
積を有する $MgCl_2$ の対応する半分のピーク幅  
の30%より広がつているような触媒粉末スペ  
クトルを示した。得られた触媒成分を実施例11に  
記されているのと同じ重合条件下で使用した。固  
体触媒成分の特性及び重合試験の結果を表1に示  
す。

#### 比較例 1 及び 2

実施例11において、ジイソブチル-2,3-ナ  
フタレンジカルボキシレートに1.93gの  
エチルベンゾートをを用いるほかは同様にして固  
体触媒成分を調製した。固体触媒成分の触媒粉末  
スペクトルは実施例11の触媒成分のそれと同様で  
あつた。得られた固体触媒成分を用いて、実施例  
11と同様の条件でプロピレンの重合を行なつた。  
但し、トリエチルアルミニウムと $PdS$ のモル比

得られた固体触媒成分は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を  
有する $MgCl_2$ のスペクトル中に現われる最も  
強い回折線が相対的強度において減少しそして広  
がつてハローを形成するような触媒粉末スペクトル  
を示した。

#### プロピレンの重合

上記で得られた固体触媒成分を用いる以外は、  
上記実施例8と同様にしてプロピレンの重合を行  
なつた。固体触媒成分中の $Ti$ 含有量、触媒成分の  
量、トリエチルアルミニウムと $PdS$ の間のモル  
比、重合試験の結果を表1に示す。

#### 実施例 12

実施例11に従つて製造された固体の触媒成分  
を不活性炭化水素系溶媒インソルG（1.58°～1  
7.25℃の温度範囲内で沸騰するインソルアイン  
系炭化水素の混合物）中に懸濁させ、そして120  
℃で24時間加熱処理した。このようにして得られ

は表1記載の通りとした。

#### 比較例 3

ドイツ特許出願公開2542143（特開昭5  
2-151691号）の実施例7に従つて、即ち、  
上記実施例11においてジイソブチルナフタレート  
に代えてエチルベンゾエート3.06gを用いるほ  
かは同様にして製造された固体触媒成分を使用し  
たこと以外は実施例11を繰返した。

触媒粉末スペクトルは実施例11の触媒成分の  
それと同様であつた。重合の結果を表1に示す。

#### 実施例 13～18

下記の如くして製造された固体触媒成分を用い  
て実施例1を繰返した。

無水 $MgCl_2$ 、表1に挙げられているエステ  
ル、及びエステルに関して1:1のモル比の $TiCl_4$   
を、1gの総容積を有しそして3gの粒径  
が1.6mmのステンレス鋼球を含有しているM.V.テ

マ社、グラベンハーグ(オランダ)製のVIBRA TOM型の振動ミル中で粉砕した。粉砕は100φ/4の全容積(空)に等しい充填係数を用いて、25℃のミルの内部温度において、72時間に行なわれた。ミルの充填、粉砕、及びミルの排出は真空雰囲気下で行なわれた。10φの一端に粉砕された生成物を100mlの1,2-ジクロロエタンと80℃において2時間産生させた。この時間後に、1,2-ジクロロエタンを80℃において伊過により除去し、そして残っている固体生成物を、伊液から塩素イオンが消えるまで、室温において $\alpha$ -ヘプタンで洗浄し、次にヘプタン懸濁液中に保った。このようにして製造された懸濁成分は、1ml/φの表面積を有するMgCl<sub>2</sub>のスペクトル中に現われる最も強い曲折が相対的強度において減少しそして広がってヘロを生成するようなX線粉末スペクトルを示し

ヘプタン溶液中に保った。このようにして製造された懸濁成分は、実施例1~10の懸濁成分のそれと同じX線スペクトルを示した。エステル、固体懸濁成分の特徴及び重合試験の結果を表1に示す。

#### 比較例 4

実施例19に於て、ジシクタルフタレートに代えて、エチルベンゾエートを用いる場合は実施例19と同様にして製造された固体懸濁成分を使用した。その懸濁成分のX線スペクトルは実施例1~10のそれと同様であった。固体生成物の特徴及び重合試験の結果を表1に示す。

#### 実施例 27~29

実施例1を繰返したが、ドイツ特許出願公開3022738の実施例1(対応特開昭56-811の実施例12)に従うが安息香酸エチルの代りに酸旨に挙げられているフタル酸のエステルを

エステルの型、固体懸濁成分の特徴及び重合試験の結果を表1に示す。

#### 実施例 19~26

実施例1を繰返したが、イタリア特許出願24908A/78(対応特開昭55-29591号)の実施例1と同様の方法で製造した球状粒子形の固体付加物MgCl<sub>2</sub>・2.5C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHをTiCl<sub>4</sub>-表1のエステル付加物のTiCl<sub>4</sub>懸濁液に、10のMg/エステルモル比及び10のTiCl<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHモル比を用いて、ゆつくりと加えた。次に全体を100℃に加熱し、この温度に2時間保ち、その後100℃で伊過した。生成した固体生成物を120℃で2時間においたつて110mlのTiCl<sub>4</sub>で処理した。この時間後に、TiCl<sub>4</sub>を伊過により除去し、固体を次に90℃から室温に降下する温度において、塩素イオンが伊液から消えるまで、 $\alpha$ -ヘプタンで洗浄し、そして次に

使用しそしてTiCl<sub>4</sub>を用いる処理を120℃で行なつて製造された固体懸濁成分を使用した。

即ち、無水塩化マグネシウム4.76g、デカン15mlおよび2-エチルヘキシルアルコール181mlを120℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、表面に乾燥されたエステルを添加し、120℃、1時間の攪拌下保持した後室温で冷却する。この溶液を0℃に保持した四塩化チタン200ml中に投入し、その温度に1時間保つた後、冷却を解き1時間かけて20℃に徐々に昇温し、その後30分間で80℃に昇温し、安息香酸エチルを2.23ml添加し、その温度に2時間保持する。この懸濁液中の固体部分を伊過により採取し、これを100mlの四塩化チタンに再び懸濁させ、攪拌下120℃に2時間保つ。

伊過により固体物質を採取し、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで攪型ヘキサ

ンで充分洗浄乾燥し、固体触媒成分を得る。固体触媒成分のX線スペクトルは実施例1~10のそれと同等であつたエステルの型及び比を表IVに示す。操作条件及び重合試験の結果を表IVに示す。

#### 比較例 5

実施例27を繰返したが、ドイン特許出願3022738の実施例1(対応特開昭56-811の実施例12)に従つて製造された固体触媒成分を使用した。操作条件及び重合試験の結果を表IVに示す。

#### 実施例 30~34

実施例8を繰返したが、フェニルトリエトキシシランの代りに等モル量の表Vに示されているアルコキシシランを使用した。触媒成分の特徴及び重合試験の結果を表Vに示す。

表 1

| 実施例<br>番 号 | エステル                               | 固 体 触 媒 成 分                        |                         | 炭素数 | 炭素濃度<br>wt-% | Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub><br>FES<br>モル/モル | 触 媒<br>モル | 重 合<br>収 量<br>g 重合体<br>g 触媒成分 | I. I.<br>% | 固着粘着<br>dl/g |
|------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-----|--------------|-----------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------|------------|--------------|
|            |                                    | MgCl <sub>2</sub><br>エステル<br>モル/モル | 固体成分の<br>Al含有量<br>モル/モル |     |              |                                                                 |           |                               |            |              |
| 1          | ジイソブチル-2,3-<br>チアタレン-ジカルボキ<br>シレート | 14                                 | 23                      | -   | 10           | 35                                                              | 7,750     | 92.7                          | 1.1        |              |
| 2          | ジ-2-エチル-ヘキシ<br>ル-マレエート             | 14                                 | 18                      | 295 | 10           | 25                                                              | 6,600     | 94                            | 1.1        |              |
| 3          | ジイソブチルマレエート                        | 14                                 | 29                      | -   | 10           | 54                                                              | 5,700     | 92.2                          | 1.2        |              |
| 4          | イソブチルアセテート                         | 7                                  | 32                      | -   | 10           | 32                                                              | 5,700     | 91.2                          | 1.8        |              |
| 5          | イソブチルピバレート                         | 7                                  | 26                      | -   | 10           | 22                                                              | 9,700     | 92.9                          | 1.3        |              |
| 6          | ジエチルジイソブチルマ<br>レエート                | 14                                 | 24                      | -   | 10           | 47                                                              | 4,750     | 94.3                          | 1.7        |              |
| 7          | ジ-3-ブチルマレエ<br>ート                   | 14                                 | 26                      | -   | 20           | 35                                                              | 9,600     | 91.2                          | 1.3        |              |
| 8          | ジイソブチルマレエート                        | 14                                 | 24                      | 350 | 20           | 36                                                              | 16,100    | 91.8                          | 1.3        |              |
| 9          | ジイソブチルマレエート                        | 14                                 | 24                      | 350 | 10           | 38                                                              | 13,200    | 95.5                          | 1.2        |              |

表1 (続表)

|      |                      |    |    |      |      |    |       |      |    |
|------|----------------------|----|----|------|------|----|-------|------|----|
| 10   | ジ-2-エチルヘキシル<br>セバケート | 14 | 23 | -    | 10   | 52 | 4500  | 94.8 | L2 |
| 11   | ジ-イソブチルアタレート         | 8  | 20 | -    | 10   | 17 | 15000 | 97.5 | L6 |
| 12   | ジ-イソブチル-アタレート        | 8  | 14 | 21.8 | 10   | 14 | 7000  | 97.2 | L5 |
| 比較例1 | エチルベンゾエート            | 7  | 20 | 266  | 10   | 46 | 4000  | 90.6 | L4 |
| 比較例2 | エチルベンゾエート            | 7  | 20 | 266  | 5    | 47 | 4000  | 92.7 | L6 |
| 比較例3 | エチルベンゾエート            | 7  | 15 | -    | 23.3 | 60 | 2400  | 91.3 | L2 |

表 1

| 実施例<br>番 号 | エステル                     | 固 体 触 媒 成 分              |                            | 重 合         |                                                     |          |                  |      | I. I.<br>% | [固有粘度]<br>dl/g |
|------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|-------------|-----------------------------------------------------|----------|------------------|------|------------|----------------|
|            |                          | $\text{MgCl}_2$<br>モル/モル | 固体成分の<br>エステル T 含有量<br>重量% | 投込量<br>ml/g | $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$<br>PES<br>モル/モル | 触 媒<br>% | 収 量<br>%<br>重合成分 | 重合条件 |            |                |
| 13         | ジフェニルカーボネート              | 8                        | 2                          | -           | 10                                                  | 29       | 4050             | 92.2 | L5         |                |
| 14         | 1,2-ジヒドロキシ-<br>ジブテートベンゼン | 6                        | 1.3                        | -           | 10                                                  | 41       | 6100             | 92.1 | L4         |                |
| 15         | エチル-ジフェニルアセ<br>テート       | 5                        | 1.9                        | -           | 10                                                  | 38       | 6400             | 91.1 | L2         |                |
| 16         | ジイソブチル-アタレート             | 7                        | 1.4                        | 157         | 20                                                  | 19       | 9100             | 98   | L3         |                |
| 17         | ジイソブチル-アタレート             | 7                        | 1.4                        | 157         | 100                                                 | 20       | 8000             | 94.3 | L1         |                |
| 18         | イソブチル-ベンゾイル<br>アセテート     | 7                        | 2.1                        | -           | 10                                                  | 42       | 5900             | 95.4 | L2         |                |

表 11

| 実施例<br>番号 | エステル                   | 固 体 融 媒 成 分              |                                     | 混 合      |                        | I. I.<br>% | [固有粘度<br>dl/g] |
|-----------|------------------------|--------------------------|-------------------------------------|----------|------------------------|------------|----------------|
|           |                        | 固体成分の<br>T i 含有量、<br>重量% | $\frac{Al(C_2H_5)_3}{PES}$<br>モル/モル | 融 媒<br>% | 取 量<br>g 混合体<br>g 融媒成分 |            |                |
| 19        | ジブチルアクリレート             | 2.7                      | 20                                  | 19       | 12100                  | 92.2       | 1.8            |
| 20        | ジイソブチルアクリレート           | 2.4                      | 20                                  | 22       | 13990                  | 94.9       | 1.2            |
| 21        | ジネオペンチルアクリレート          | 3.5                      | 20                                  | 15       | 18500                  | 97         | 1.2            |
| 22        | ジフェニルアクリレート            | 2.6                      | 10                                  | 28       | 11000                  | 94.5       | 1.8            |
| 23        | ジエチル-ブチルマロネート          | 3.9                      | 10                                  | 29       | 12800                  | 93.9       | 1.7            |
| 24        | ペンチルブチルアクリレート          | 3.1                      | 20                                  | 24       | 14000                  | 96.1       | 1.4            |
| 25        | モノ-2-エチル-ヘキシル<br>マレエート | 2.8                      | 10                                  | 50       | 8000                   | 92.5       | 1.3            |
| 26        | モノイソブチルアクリレート          | 3.1                      | 10                                  | 24       | 10000                  | 94.3       | 1.6            |
| 比較例4      | エチルベンゾエート              | 3.8                      | 5                                   | 38       | 6850                   | 91.6       | 1.5            |

表 12

| 実施例<br>番号 | エステル         | 固 体 融 媒 成 分                          |                         | 混 合                                 |          | I. I.<br>%             | [固有粘度<br>dl/g] |
|-----------|--------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|----------|------------------------|----------------|
|           |              | $\frac{MgCl_2}{エステル}$<br>割合<br>モル/モル | 固体成分の<br>T i 含有量<br>重量% | $\frac{Al(C_2H_5)_3}{PES}$<br>モル/モル | 融 媒<br>% | 取 量<br>g 混合体<br>g 融媒成分 |                |
| 27        | ジブチルアクリレート   | 4.7                                  | 1.9                     | 20                                  | 27       | 12000                  | 93.9           |
| 28        | イソブチルアクリレート  | 4.7                                  | 3.8                     | 20                                  | 22       | 10000                  | 96.5           |
| 29        | ネオペンチルアクリレート | 9.4                                  | 1.9                     | 20                                  | 30       | 12800                  | 97.5           |
| 比較例5      | エチルベンゾエート    | 5                                    | 3.1                     | 10                                  | 49       | 7900                   | 94.2           |

表 V

| 実施例<br>番 号 | アルコキシシラン        | 重 合       |                        | 1.1<br>% | 7/10粘度<br>dl/g |
|------------|-----------------|-----------|------------------------|----------|----------------|
|            |                 | 触媒<br>ppm | 収 量<br>g 重合体<br>g 触媒成分 |          |                |
| 30         | エチルトリエトキシシラン    | 324       | 1,000                  | 89.3     | 1.2            |
| 31         | クロロフェニルジエトキシシラン | 446       | 900                    | 91.0     | 1.3            |
| 32         | ジフェニルジエトキシシラン   | 251       | 1,430                  | 92.4     | 1.0            |
| 33         | フェニルジエトキシシラン    | 312       | 1,320                  | 91.5     | 1.3            |
| 34         | ジフェニルジメトキシシラン   | 222       | 1,820                  | 93.1     | 1.5            |

## 手 続 補 正 書

昭和56年10月23日

特許庁長官 島田 幸 樹 様

## 1. 事件の表示

昭和56年特許願第126025号

## 2. 発明の名称

オレフィンの重合用の成分及び触媒

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 イタリー国ミラノ・フォロ・ボナパルテ31

名 称 モンテジソン・ソチエ・ペル・アチオニ  
(氏名)

## 4. 代理人 千 107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本 自 然 学 会 員

氏 名 (6078) 弁護士 小 田 島 平 吉

住 所

氏 名

(自署)

## 5. 補正命令の日付

昭和 56 年 10 月 23 日

## 6. 補正の対象

明細書の“発明の詳細な説明”の欄

## 7. 補正の内容

前記のとおり。

(1) 明細書第24頁下から3行に、「微状の Mg ジヘライド」とある前に、「微状の Mg ヘログン化合物尤とえげ」と加入する。

(2) 明細書第25頁3〜4行に、「溶解されている……含有している」とあるを、「電子供与体化合物の存在下で」と訂正する。

(3) 明細書第31頁下から2行に、「エタン」とあるを、「ヘキサン」と訂正する。

(4) 明細書第42頁11行に、「安息香酸エテル」とあるを、「後補表Bに記載したエステル」と訂正する。

特許庁  
56.10.23

手 続 補 正 書

昭和56年11月13日

特許庁長官 島田 孝 樹 殿

1. 事件の表示  
昭和56年特許第126025号

2. 発明の名称  
オレフィンの置換用の成分及び組成

3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
住 所 イタリア・ローノ・フロロナバル31  
名 義 モンテジソン・フナエタ・ベル・アサオニ  
(氏 名)

4. 代 理 人 平 107  
住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号  
日 本 自 然 研 究 会 員  
氏 名 昭和47年士小 田 島 平 吉  
住 所  
氏 名

5. 補正命令の付付 (自発) 昭和56年11月13日 (特許庁)

6. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容 特許庁  
別紙のとおり 56.11.13

特開57-63310(18)

④ 明細書第8頁下から2行に、「ヒドロカルビ  
ル基である」とあるを、

「ヒドロカルビル基である。該基はヘロゲン、ア  
ルコキシ、アリーロキシなどの置換基を有してい  
てもよく、本発明に於てはヒドロカルビル基と結  
称する。」

と訂正する。

- 2 -